

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : <b>C11D 17/00</b>		<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/17776</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 30. April 1998 (30.04.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/05691 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Oktober 1997 (15.10.97)		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, JP, NO, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 43 552.8 24. Oktober 1996 (24.10.96) DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(71) Anmelder</b> (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Reisholzer Werftstrasse 38-40, D-40589 Düsseldorf (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder</b> (nur für US): ROSSNER, Dietmar [DE/DE]; Mühlenstrasse 11, D-40721 Hilden (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> HASE, Christian; Henkel KGaA, Patente (TTP), D-40191 Düsseldorf (DE).			
<b>(54) Title:</b> METHOD OF CLEANING PIPELINES AND CONTAINERS IN THE FOOD INDUSTRY			
<b>(54) Bezeichnung:</b> REINIGUNG VON ROHRLEITUNGEN UND BEHÄLTERN IN DER LEBENSMITTELINDUSTRIE			
<b>(57) Abstract</b>			
The invention concerns a method of cleaning pipelines and containers in the food industry and is characterized in that a cleaning agent in the form of an aqueous solution of cleaner concentrates which can be thickened by water is applied to the inner surfaces to be cleaned and, after a reaction time of between 1 and 60 minutes, is rinsed off with water.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>			
Verfahren zur Reinigung von Rohrleitungen und Behältern in der Lebensmittelindustrie, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reinigungsmittel in Form einer wäßrigen Lösung mit Wasser verdickbarer Reinigerkonzentrate auf die zu reinigenden Innenflächen aufträgt und nach einer Einwirkungszeit von 1 bis 60 Minuten mit Wasser abspült.			

### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

**„Reinigung von Rohrleitungen und Behältern in der Lebensmittelindustrie“**

---

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reinigung von Rohrleitungen und Behältern im industriellen Bereich wie beispielsweise der Rohrleitungs- und/oder Behälterreinigung in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, in Brauereien, Milchwirtschaftsbetrieben usw. Sie betrifft den Einsatz an sich bekannter Reinigungsmittel für harte Oberflächen in einem Verfahren, das die Innenflächen von Rohren und/oder Behältern reinigt.

In der Lebensmittelindustrie werden Anlagen und Gebäude nach zwei grundlegenden Verfahren gereinigt: Dem „cleaning-in-place“ (CIP)- und dem „cleaning-on-place“ (COP)-Verfahren. Während das COP-Verfahren die Reinigung von offenliegenden Flächen wie Fußböden, Regalflächen usw. durch manuellen oder maschinellen Auftrag, Einwirkung und/oder Einarbeitung sowie Abspülen umfaßt, werden nach dem CIP-Verfahren Innenflächen von Rohrleitungen und Behältern gereinigt. Bei diesem Verfahren werden Reinigungsmittellösungen und Spülwasser in Tanks mit einem Volumen von 2 - 20.000 Litern in sogenannten CIP-Tanks bereitgestellt. Aus diesen Tanks werden die Reinigungs- und Spülflüssigkeiten mittels einer Pumpe über Ventile und Rohrleitungen dem zu reinigenden Tank oder Rohrleitungssystem zugeführt und über statische oder rotierende Spritzsysteme als Rieselfilm oder durch Flutung auf deren innere Wandungen aufgebracht. Der Reinigungseffekt resultiert aus der chemisch/physikalischen Reinigungswirkung der aufgebrachten Reinigungslösung, der Reinigungstemperatur, der Behandlungszeit und dem mechanischen Reinigungseffekt. Die Reinigungsflüssigkeiten laufen unter dem Tank oder aus den Rohrleitungen ab und werden mittels einer zweiten Pumpe über eine Rückführleitung mit entsprechenden Ventilen wieder den CIP-Tanks zugeführt. Das Vorspülwasser wird in der Regel zur Kanalisation geleitet, als

Nachspülwasser verwendetes Frischwasser wird im Vorspültank für die nächste Vorspülung aufgefangen. Komplexere Reinigungsverfahren bestehen aus mehreren Reinigungsschritten und einem Desinfektionsschritt. Die einzelnen Reinigungsschritte sowie die Desinfektion werden durch eine Zwischenpülung mit Frischwasser getrennt. Die Zwischenpülungen dienen zur Rückführung der Reinigungslösungen und der Entfernung der Reste von den Tank- und Rohrwandungen. Die Lösungen aus den Zwischenpülungen werden meist auch dem Vorspültank zugeführt. CIP-Anlagen für dieses komplexere Verfahren verfügen über entsprechend mehr CIP-Tanks, z.B. Vorspültank, Tank für eine alkalische Reinigung, Tank für eine saure Reinigung, Desinfektionsmitteltank und Frischwassertank. Bei Bedarf sind die Reinigungsmitteltanks beheizbar ausgelegt, um eine heiße Reinigung durchführen zu können.

Das vorgehend beschriebene Verfahren wird als „gestapelte“ CIP-Reinigung oder „Stapelreinigung“ bezeichnet, da hier die Lösungen -gegebenenfalls nach Reinigung durch Membranfiltration- zur Wiederverwendung in den CIP-Tanks „gestapelt“ werden. Im Gegensatz dazu werden bei der Variante der „verlorenen“ Reinigung die Lösungen am Ende des Reinigungsschrittes in die Kanalisation geleitet und nicht „gestapelt“.

Bei der Stapelreinigung halten sich die Verluste an Wasser und Reinigungsmitteln in Grenzen, bei gut eingestellten CIP-Verfahren rechnet man mit 5 - 10% Verlust. Diese Verluste beziehen sich auf das Volumen, das sich in den Zuführleitungen vom CIP-Tank bis zum Spritzkopf am zu reinigenden Tank, im Tank selbst und in der Rückführleitung befindet, das sogenannte Umlaufvolumen. Die Verluste entstehen durch teilweise Vermischungen der einzelnen Phasen (Vorspülwasser, Reinigungsmittellösungen, Spülwasser) in den Leitungen und vor allem im Tank sowie durch Schaltverzögerungen bei der Umschaltung von Ventilen.

Den relativ geringen Verlusten bei solchen gut eingestellten Anlagen für die „gestapelte“ CIP-Reinigung stehen aber auch Nachteile gegenüber:

- Mit den Reinigungslösungen wird auch der enthaltene Schmutz aus der Reinigung „gestapelt“. Bis zu einem gewissen Grad findet eine zunehmende Verschmutzung der Lösungen statt. Nach einer empirisch ermittelten Anzahl von Reinigungen wird daher der Reinigungsmitteltank entleert und neu angsetzt.
- Bei der Stapelreinigung ist die Reinigungsmittelkonzentration im CIP-Tank konstant zu halten. Verluste durch Verdünnung bzw. Verbrauch durch chemische Reaktionen während der Reinigung sind auszugleichen. Hierbei wird im Stand der Technik die Konzentrationsüberwachung im CIP-Tank durch Leitfähigkeitsmessung angewandt. Dies setzt den Einsatz von Reinigungsmitteln mit einer gut ausgeprägten Leitfähigkeit bzw. einer deutlichen Abhängigkeit ihrer Leitfähigkeit von ihrer Konzentration voraus. Dadurch verbietet sich vielfach der Einsatz neutraler Reinigungsmittel.
- Bei der Leitfähigkeitsmessung wird im wesentlichen nur die Basiskomponente des eingesetzten Reinigungsmittels (meist Natriumhydroxid oder bei sauren Reinigern eine Mineralsäure wie Phosphor-, Schwefel- oder Salpetersäure) bestimmt. Man schließt aus deren, über die Leitfähigkeit messbaren, Konzentration auf die Gesamtkonzentration des Produkts. Dies ist in der Regel auch praktikabel, schließt aber nicht mit Sicherheit aus, daß einzelne Inhaltsstoffe moderner, komplex aufgebauter Reinigungsmittel mehr oder weniger stark verbraucht werden als die Basiskomponente. In einigen Fällen kann diese Unsicherheit nicht toleriert werden und es muß eine aufwendige separate Bestimmung gewisser Einzelkomponenten durchgeführt werden (z.B. Hypochlorit, Peroxide, etc.).
- Die oben aufgeführten Nachteile werden ausgeglichen, indem häufig mit höheren Konzentrationen als theoretisch notwendig gearbeitet wird. Außerdem findet ein gewisser Ausgleich durch die im Verhältnis zum Schmutz sehr großen Reinigungsmittelmengen in den CIP-Tanks statt. Dies wirkt sich aber negativ auf die Verfahrensökonomie aus.
- Eine „gestapelte“ CIP-Reinigung erfordert eine hohen apparatetechnischen Aufwand für Stapeltanks, Zuleitungen, Ableitungen, Pumpen, Ventile usw.

- Bei einer Reinigung, die bei höherer Temperatur erfolgen soll, muß das gesamte Reinigungsmittel erhitzt werden, das sich in den Rohrleitungen und Tanks wieder abkühlt und nach dem Umlauf wieder auf die gewünschte Betriebstemperatur gebracht werden muß. Auf diese Weise wird unter hohem Energieaufwand das gesamte zu reinigende System mit den Zu- und Ableitungen auf die gewünschte Reinigungstemperatur gebracht.

Bei der verlorenen Reinigung werden diese Nachteile zum Teil vermieden. Es steht immer eine frische, unverschmutzte Reinigungslösung mit garantiertem Gehalt aller Inhaltsstoffe zur Verfügung. Hier können auch Reinigungsmittel ohne nennenswerte Leitfähigkeit oder Produkte mit in Lösung weniger stabilen oder stark mit Schmutzbestandteilen reagierenden Einzelkomponenten problemlos zum Einsatz kommen. Auch die Apparatechnik ist wegen des Fehlens von Rückführleitungen und Stapeltanks einfacher und kostengünstiger. Problematisch bei der verlorenen Reinigung ist ein höherer Verbrauch von Wasser, Reinigungsmitteln und -bei heißer Reinigung- thermischer Energie gegenüber dem Stapelverfahren. Dieser Mehrverbrauch kann nur zu einem Teil durch kleine, optimierte Reinigungsvolumina und Reinigungsmittelkonzentrationen kompensiert werden.

Zusätzlich besteht bei der verlorenen Reinigung der wirtschaftliche Nachteil, daß zu reinigende Rohrleitungen über einen längeren Reinigungszeitraum (in der Regel 15 bis 30 Minuten) hinweg komplett durchspült werden. Auch die Reinigung von Behältern und Tanks erfolgt durch längeres Verspritzen einer großen Menge an Reinigungsmittel. Selbst wenn der Reinigungsmittel- und Wassereinsatz durch zirkulierende Prozeßführung (die wiederum Rückführleitungen erforderlich macht) minimiert wird, treten wieder thermische Verluste auf. Zusätzlich erfordert diese Art der Reinigung auch deshalb längere Reinigungs- und damit Produktionsausfallzeiten, weil eine mechanische Reinigungswirkung nur durch die laminare Strömung in den Rohren und Behältern ermöglicht wird.

Um bei herkömmlichen CIP-Verfahren eine vollständige Benetzung der Oberfläche der zu reinigenden Innenflächen zu erreichen und die Ausspülbarkeit der Reinigungslösung zu ermöglichen, werden nach dem Stand der Technik möglichst schaumarme bzw. schaumfreie Reinigungslösungen eingesetzt. Dies ist dadurch begründet, daß z.B. ein nur halbvoll gefülltes Rohr, dessen andere Hälfte mit Schaum, der auf der Reinigungslösung aufschwimmt, benetzt wird, undvollständig gereinigt wird, da die mechanische und chemische Reinigungskraft des Schaums nicht an die der Reinigungslösung heranreicht. Auch in Behältern ist eine Schaumbildung unerwünscht, da das Ausspülen des Schaums erhebliche Zeit- und Wasserverluste mit sich bringt, da in den Tanks befindliche Füllstandsanzeiger erst nach einer restlosen Beseitigung des Schaums ansprechen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Rohrleitungen und Behältern in der Lebensmittelindustrie bereitzustellen. Hierbei sollen die Nachteile der „verlorenen“ CIP-Reinigung vermieden werden und somit ein gleicher oder besserer Reinigungserfolg mit geringerem Wasser- und Reinigungsmittelleinsatz, geringeren Energiekosten und verkürzter Reinigungs- und Ausfallzeit erzielt werden.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt erfindungsgemäß dadurch, daß man ein Reinigungsmittel in Form einer wäßrigen Lösung mit Wasser verdickbarer Reinigerkonzentrate auf die zu reinigenden Innenflächen aufbringt und nach einer Einwirkungszeit von 1 bis 60 Minuten mit Wasser abspült.

Unter Reinigungsmittel oder Reinigungslösung wird hierbei die mit Wasser auf die Anwendungskonzentration verdünnte Lösung verstanden, während mit Reinigungsmittel- oder Reinigerkonzentrat die unverdünnte, dünnflüssige Lösung der Inhaltsstoffe gemeint ist.

Diese Konzentrate werden vor dem Auftragen auf die Innenflächen mit Wasser auf eine Anwendungskonzentration von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, das heißt, um einen Faktor zwischen 10 und 500, vorzugsweise zwischen 50 und 200, verdünnt.

Solche mit Wasser verdickbaren Reinigerkonzentrate sind für die Reinigung harter Oberflächen (COP-Reinigung) in der Lebensmittelindustrie im Stand der Technik bekannt und breit beschrieben. Wegen ihrer Hafteigenschaften und/oder ihres Schaumvermögens ist der Einsatz dieser Reiniger bislang jedoch allein auf die COP-Reinigung oder die Reinigung von offenen Sanitärobjekten wie Toilettenbecken oder Badewannen beschränkt gewesen, da bei einer Reinigung von geschlossenen Systemen Nachteile hinsichtlich der Reinigungsleistung und/oder der Ausspülbarkeit des Schaums befürchtet wurden.

Diese mit Wasser verdickbaren Reinigerkonzentrate können erfindungsgemäß auch zur CIP-Reinigung eingesetzt werden, wobei die Verwendung von filmbildenden Reinigern, Gelreinigern und rheopexen Reinigern bevorzugt ist.

Aus der EP-B-265 979 (Akzo) sind Verdickungsvormischungen zur Herstellung von verdickten wässrigen einphasigen Reinigungsmitteln bekannt, die aus 0,1 bis 10 Gew.-% eines Tensids, das beispielsweise ein tertiäres Aminoxid sein kann, und 0,01 bis 3 Gew.-% eines organischen anionischen Sulfonats bestehen. Diese verdickten wässrigen Reinigungsmittel zeigen thixotropes Verhalten, das heißt, sie haben eine hohe Viskosität bei niedrigen Scherkräften. Auch aus der EP-A-276 501 (Akzo) sind verdickte, wässrige Reinigungsmittel mit thixotropem Verhalten bekannt, die ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin oder Diamin mit mindestens einem aus mindestens 10 C-Atomen bestehenden Kohlenwasserstoffrest sowie ein organisches Sulfonat und eine schwache Säure mit einem pK-Wert kleiner 2,0 enthalten. Weitere Dokumente, die sich mit verdickenden Reinigungsmittelkonzentraten beschäftigen, sind zum Beispiel WO96/21721 (Jeyes Group PLC), EP-A-0 724 013 (Colgate-Palmolive) sowie US-5,078,896 (Akzo).

So beschreibt auch die deutsche Offenlegungsschrift DE 46 04 636 (Henkel KGaA) verdickende wässrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die eine Kombination aus mindestens einem tertiären Aminoxid, mindestens einem Alkylpolyglycosid und mindestens einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, der Glycolether und der Alkanolamine, enthalten. Diese Schrift offenbart nicht den Einsatz für Innenflächen von Rohrleitungen oder Behältern.

Auch die WO95/02664 (Jeyes Group PLC) beschreibt durch Wasserzugabe verdickbare Reiniger, die entweder Ethersulfate, gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren oberflächenaktiven Stoffen, oder Kationtenside, gegebenenfalls zusammen mit Niotensiden, beanspruchen. Auch hier wird nur die Verwendung auf harten außenliegenden Oberflächen wie Toilettenbecken, Wänden oder Fußböden beschrieben.

Die US-Patentschrift 4,842,771 (Akzo N.V.) beschreibt Reinigungslösungen, die unter Scherbelastung ihre Viskosität verringern (thioxotropes Verhalten) und quartäre Ammoniumsalze oder Aminoxide sowie Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Toluolsulfonat oder Mischungen der Sulfonate enthalten. Diese Mittel sind für die Verwendung an nichthorizontalen harten Oberflächen einsetzbar.

Die EP-A-0 595 590 (Page, White & Farrer) offenbart ein chlorfreies, niedrigalkalisches Reinigungsmittelkonzentrat, das Aminoxide, Aniontenside, ein hydrophob modifiziertes Polymer, einen Verdünner und Alkalien enthält und auf harten Oberflächen einen Gelfilm ausbildet.

In der EP-A-0 314 232 (Unilever) werden wasserverdickbare Reinigungsmittelkonzentrate beschrieben, die ein Tensid aus der Gruppe der Amine, Aminoxide und quartären Ammoniumsalze, ein Cotensid, ionisierbare Verbindungen

sowie Wasser enthalten. Diese Reiniger werden ebenfalls für harte Oberflächen eingesetzt.

Mit Wasser verdickbare Reinigerkonzentrate enthalten demnach tensidische Komponenten, wobei sowohl Aniontenside, Kationtenside als auch Niotenside sowie eventuell Amphotenside zum Einsatz kommen, Verdünnungsmittel, saure oder alkalische Bestandteile, Builder und Cobuilder, beispielsweise Polymere sowie weitere Wirk- und Hilfsstoffe. Je nach beabsichtigtem Anwendungszweck kann das Reinigerkonzentrat weitere Komponenten enthalten, beispielsweise zusätzliche Alkalien, Chelatkomplexbildner, weitere anionische und/oder nichtionische Tenside, Enzyme, Konservierungsmittel, Sequestrierungsmittel, Oxidations-(Bleich)mittel, Farbstoffe und/oder Parfüme.

Als anionische Tenside kommen in verdickenden Reinigern hauptsächlich Alkylsulfate und -sulfonate, Alkylbenzolsulfonate (ABS),  $\alpha$ -Sulfofettsäureester (Estersulfonate), kurz- und langkettige Glycerinester, Fettalkoholsulfate (FAS), Alkylsulfobernsteinsäure (ASB) sowie Seifen in Betracht. Beispiele für Aniontenside aus den oben genannten Gruppen sind die im Handel erhältlichen Eltesol<sup>®</sup> SX30 (Natriumxylosulfonat, Handelsprodukt der Firma Albright & Wilson), Triton<sup>®</sup> H55 (Kaliumphosphatester, Handelsprodukt der Firma Union Carbide), Marlinat<sup>®</sup> DF8 (Natriumsulfosuccinat, Handelsprodukt der Firma Hüls), Hostapur<sup>®</sup> SAS 30X (Natriumalkansulfonat, Handelsprodukt der Firma Hoechst), Hostapur<sup>®</sup> 0S (Natriumolefinsulfonat, Handelsprodukt der Firma Hoechst), Petronat<sup>®</sup> S (Natriumpetroleumsulfonat, Handelsprodukt der Firma Witco), Hamposyl<sup>®</sup> L 30 (Natriumlauroysarkosinat, Handelsprodukt der Firma Hampshire); Fenopon<sup>®</sup> T33 (Natrium-N-Methyl-N-oleyl taurat, Handelsprodukt der Firma GAS) und Fenopon<sup>®</sup> AC 78 (Natrium-Kokosnuß-isothionat, Handelsprodukt der Firma GAS).

Kationische Tenside, die in verdickenden Reinigerkonzentraten eingesetzt werden, stammen aus der Gruppe der quartären Ammoniumsalze, der primären, sekundären und tertiären Amine und deren Salzen sowie der Polyamine. Beispiele für solche

Kationtenside sind Empigen® BAC (Alkyldimethylbenzalkoniumchlorid, Handelsprodukt der Firma Albright & Wilson), Armac® 1 (Talgaminacetat Aminsalze, Handelsprodukt der Firma Akzo), Synprolan® 35N3 (N-Alkyl Propandiamin, Handelsprodukt der Firma ICI) sowie Symprolan® 35 X10 (ethoxyliertes primäres Amin mit 10 EO, Handelsprodukt der Firma ICI).

In mit Wasser verdickenden Reinigerkonzentraten eingesetzte Niotenside stammen aus der Gruppe der Aminoxide, der Glucoside und Alkylpolyglucoside (APG), der alkoxylierten Fettalkohole und deren estern, der alkoxylierten Fettsäuren und Alkylphenole, der Alkanolamide und deren Alkoxylierungsprodukten, der Sucrose und Zuckerester, der Fettsäureester und der Alkylamine. Beispielhaft seien hier Synperonic® A (Alkoholethoxylate, Handelsprodukt der Firma ICI), Crodet® L24 (Polyoxyethylen-24-Laurinsäure, Handelsprodukt der Firma Croda), Synperonic® NP Nonylphenol-Ethoxylate, Handelprodukt der Firma ICI), Empilan® CME (Kokosnuß-monoethynolamid, Handelsprodukt der Firma Albright & Wilson), Triton® CG110 (Alkylglucoside, Handelprodukt der Firma Union Carbide), Glucam® E10 (Methylglucosid mit 10 EO, Handelsprodukt der Firma Amerchol), Crodesta® SL 40 (Sucrosekokoat, Handelsprodukt der Firma Croda), Empilan® MAA (ethoxyliertes Kokosnuß-Monoethanolamid, Handelsprodukt der Firma Albright & Wilson), Ethomeen® C12 (ethoxyliertes Kokosnußamin, Handelsprodukt der Firma Akzo) sowie Tegosoft® 16 B (Cetylisoctanoat, Handelsprodukt der Firma Goldschmidt) genannt.

Eventuell eingesetzte Amphotenside, die zumeist lediglich in Kombination mit Aniontensiden eingesetzt werden, sind ausgewählt aus der Gruppe der Alkylbetaine, Alkylaminopropionate, Alkyliminodipropionate, Alkylglycinate, Carboxyglycinate, Alkylimidazoline, Sulfobetaine, Alkylpolyaminocarboxylate und Polyamphocarboxyglycinate. Beispiele für diese Tensidtypen sind Tegobetain® A4080 (Alkyldimethylbetain, Handelsprodukt der Firma Goldschmidt), Ampholak® XCU (Kokos-Amphoglykolat, Handelsprodukt der Firma Bero Nobel), Amphotensid CT® (Alkylimidazolin basiertes Amphotensid, Handelsprodukt der Firma Zschimmer und

Schwarz), Ampholak® XCO 30 (Kokos-Amphocarboxyglycinat, Handelsprodukt der Firma Bero Nobel) sowie Sandobet® SC (Kokosamid-Sulfobetain, Handelsprodukt der Firma Sandoz).

Als Verdünnungsmittel kommen allgemein ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether in Betracht, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden der oder die Lösungsvermittler ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Etheylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether und Mono-, Di- und Triethanolamin sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Bekannte und in mit Wasser verdickbaren Reinigerkonzentraten verwendbare Builder sind monomere oder oligomere Phosphate wie beispielsweise Monophosphate, Pyrophosphate, Triphosphate und cyclische oder polymere Metaphosphate. Weitere Gruppen anorganischer Buildersubstanzen umfassen Carbonate, Hydrogencarbonate, Borate und Silicate, vorzugsweise solche mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  (M = Alkalimetall) im Bereich von 0,5 bis etwa 4, insbesondere von etwa 1,0 bis etwa 2,4. Organische Buildersubstanzen können vorzugsweise ausgewählt werden aus den Polymeren und Copolymeren von Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure und Allylalkohol. Weiterhin sind Poly(tetramethylen-1,2-dicarboxylate) und Poly(4-methoxytetramethylen-1,2-dicarboxylate) einsetzbar. Die genannten anorganischen und organischen Builder werden in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, eingesetzt.

Als zusätzliche Alkalien kommen neben den Alkalihydroxiden beispielsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat sowie Natrium- oder Kaliumsilikate in Betracht. Geeignete Chelatkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalosalze der Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitritotriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polyacrylate, Polymaleate und Polysulfonate. Weiterhin sind niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure oder Gluconsäure geeignet. Geeignete Komplexbildner können weiterhin ausgewählt sein aus Organophosphonaten wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethyltriaminpenta(methylenphosphon-säure) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM).

Auch Oxidationsmittel können den verdickbaren Mitteln zugesetzt werden, um oxidativ bleichbaren Schmutz besser entfernen zu können und/oder die zu reinigenden Flächen gleichzeitig von Keimen zu befreien. Vorzugsweise wird das Oxidationsmittel aber nicht im Reinigungsmittelkonzentrat eingesetzt, sondern über das zur Verdünnung verwendete Wasser eingebracht, das beispielsweise  $H_2O_2$  enthalten kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat nun gegenüber den herkömmlichen „verlorenen“ CIP-Verfahren den Vorteil, daß Rohre und Behälter nicht permanent gespült werden müssen, sondern eine „pulsierende“ Reinigung aus Benetzung und Einwirkzeit erfolgen kann. Durch das an den Innenwänden haftende oder langsam herunterlaufende Reinigungsmittel treten zusätzlich in den Rohren vertikale Strömungen auf, die den Reinigungserfolg verbessern. In Behältern läuft der Reinigungsmittelfilm oder -schaum langsamer von der Oberfläche ab als die Lösung beim herkömmlichen CIP-Verfahren, so daß hier in den Benetzungs- und Einwirkphasen unterschiedliche Scherbelastungen auf die verschmutzte Wand einwirken, was den Reinigungserfolg ebenfalls verbessert.

Mit besonderem Vorteil werden im erfindungsgemäßen Verfahren rheopexe, das heißt unter Scherbelastung in ihrer Viskosität steigende Reinigungsmittel eingesetzt. Die

Vorteile dieses erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß das Aufbringen der rheopexen Reinigungslösung durch die Einwirkung von Scherkräften bei der Applikation zu einem stabilen Schaum oder Film führt, der sich langsam verflüssigt. Hierdurch wird einerseits die Einwirkzeit auf die zu reinigenden Flächen gegenüber einem grobporigen Schaum erhöht, andererseits tritt beim Ablaufen zusätzlich eine mechanische Reinigungswirkung auf, die die bekannten filmbildenden Reiniger nicht aufweisen.

Durch die hohe Viskosität, die bei der mechanischen Applikation der verdickten wäßrigen Lösung unter der Einwirkung der Scherkräfte noch steigt, bildet sich ein feinporiger Schaum, der nicht so schnell zusammenläuft wie herkömmliche gröbere Schäume. Durch das langsame Abfließen des Schaumes von der Fläche werden verschmutzte Stellen mit nachlaufender frischer Reinigungslösung benetzt, wobei zusätzlich zu der mechanischen Einwirkung die hohe Reinigungskraft der frischen Reinigungslösung auf den Schmutz einwirkt. Nach einer Einwirkzeit, die je nach Konzentration der verdickten wäßrigen Lösung zwischen 1 bis 60, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Minuten beträgt, kann die gereinigte Fläche abgespült werden. Das Abspülen der Reinigungslösung kann dann mit kaltem Wasser erfolgen, wobei der äußerst feinporige Schaum mit dem Spülwasser leicht abläuft. Ein bei Verfahren des Standes der Technik erforderliches Abspülen der Flächen mit heißem Wasser kann durchgeführt werden, ist aber nicht notwendig, da sich die Reinigungslösung leicht und rückstandsfrei bei geringem Einsatz von Kaltwasser entfernen lässt. Durch die Kombination von Verweilzeit an der Fläche und mechanischer Einwirkung auf den Schmutz kann auch eine Vorreinigung der Flächen gänzlich entfallen.

Grundsätzlich können alle gel- oder filmbildenden sowie rheopexen bekannten Reinigungsmittel für harte Oberflächen in der Lebensmittelindustrie des Standes der Technik im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Je nach Verwendungszweck ist dabei das Reinigungsmittel hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften unter Berücksichtigung der gewünschten Reinigungstemperatur auszuwählen. So werden in Molkereien zum Beispiel Reinigungstemperaturen zwischen 50 und 70°C bevorzugt, während in Brauereien zwischen 0 und 10°C, insbesondere bei Gärkellertemperatur (5°C) gereinigt wird und in der Getränkeindustrie allgemein

Reinigungstemperaturen zwischen 10 bis 90°C, vorzugsweise zwischen 10 und 70°C angewandt werden.

Neben dem deutlich verringerten Einsatz von wässrigen Reinigungsmittellösungen und der damit verbundenen Energieersparnis bei heißer Reinigung tritt bei dem erfindungsgemäßen Einsatz der an sich bekannten Reinigungsmittel ein weiterer Vorteil auf: Trotz Gel- oder Schaumbildung in den Rohrleitungen und an den Innenwänden der Behälter lassen sich die Mittel schon durch kurzes Spülen mit verringertem Wassereinsatz rückstandsfrei aus den zu reinigenden Systemen ausspülen. Hierbei kann es vorteilhaft sein, die Fließrichtung des Spülwassers im Verlaufe der Reinigung zu ändern, dies ist aber zum Beispiel beim Fehlen der apparatetechnischen Voraussetzungen nicht erforderlich.

Auf diese Weise ist es möglich, die verlorene CIP-Reinigung mit einem geringeren Einsatz an Reinigungslösung, Spülwasser, thermischer Energie und Reinigungszeit durchzuführen, was die Verfahrensökonomie stark verbessert.

Die nachfolgend genannten beispielhaften Zusammensetzungen verdeutlichen die unterschiedlichen Möglichkeiten, Reinigerkonzentrate zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen. Die Viskositätswerte in Abhängigkeit von der Verdünnung sind ebenfalls angegeben.

Die Tabelle 1 enthält eine Auswahl von Formulierungen rheopexer, mit Wasser verdickender Reinigerkonzentrate. Tabelle 2 zeigt die Viskositäten der Mittel in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung und nach Verdünnung mit Wasser um einen Faktor 5, einen Faktor 10 und einen Faktor 20, das heißt als 20%ige, 10%ige und 5%ige wässrige Zubereitungen. Dabei erfolgten die Viskositätsmessungen bei einer Probentemperatur von 20°C mit einem Brookfield-Digitalviskosimeter, Modell LVTDV-II unter Verwendung der Spindel Nr. 1 (LV-Serie Codierzahl 61) mit einer Spindeldrehung von 30 Umdrehungen/Minute, wobei der Wert nach 10 Sekunden Meßzeit abgelesen wurde.

Tabelle 1 (Zusammensetzungen in Gew.-%)

Einsatzstoff	<b>B 1</b>	<b>B 2</b>	<b>B 3</b>	<b>B 4</b>	<b>B 5</b>	<b>B 6</b>	<b>B 7</b>	<b>B 8</b>	<b>B 9</b>	<b>B 10</b>
Triton BG 10	0,5	1,0	3,0	5,0	-	1,0	2,5	5,0	5,0	5,0
AG 6202	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Edenor Ti05	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0
Ethanol	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	15,0	10,0	5,0	5,0	5,0
NaOH 50%	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	10,0	10,0	10,0
NaXS 40%	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
NaTS 40%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
Wasser	66,5	66,0	64,0	62,0	66,0	61,0	64,5	78,0	67,0	67,0

Triton BG 10: Alkylpolyglycosid (70%) Warenzeichen der Firma Union Carbide  
 AG 6202: 2-Ethylhexylglycosid (65%) Warenzeichen der Firma Akzo  
 Edenor Ti05: C<sub>16-18</sub>-Fettsäuregemisch, Warenzeichen der Firma Henkel  
 NaXS: Natriumxylolsulfonat  
 NaTS: Natriumtoluolsulfonat

Tabelle 2

dynamische Viskosität nach Brookfield in mPas

	<b>R 1</b>	<b>R 2</b>	<b>R 3</b>	<b>R 4</b>	<b>R 5</b>	<b>R 6</b>	<b>R 7</b>	<b>R 8</b>	<b>R 9</b>	<b>R 10</b>
Konzentrat	10	11	8	6	10	6,8	7,2	9	3,6	3,8
20 %ig in Wasser	30	78	70	13	60	401	150	10	10	12
10 %ig in Wasser	10	35	30	65	25	10	70	26	24	21
5 %ig in Wasser	5	5	5	20	5	5	5	32	8	9

Tabelle 3 enthält eine Auswahl von Formulierungen schwach schäumender, mit Wasser verdickender Reinigerkonzentrate. Tabelle 4 zeigt die Viskositäten der Mittel in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung und nach Verdünnung mit Wasser um einen Faktor 10 und einen Faktor 20, das heißt als 10%ige und 5%ige wässrige Zubereitungen. Dabei erfolgten die Viskositätsmessungen bei einer Probentemperatur von 20°C mit einem Brookfield-Digitalviskosimeter, Modell LVTDV-II unter Verwendung der Spindel Nr. 1 (LV-Serie Codierzahl 61) mit einer Spindeldrehung von 30 Umdrehungen/Minute.

Tabelle 3

Zusammensetzungen in Gew.-%

	<b>S 1</b>	<b>S 2</b>	<b>S 3</b>	<b>S 4</b>	<b>S 5</b>	<b>S 6</b>	<b>S 7</b>	<b>S 8</b>	<b>S 9</b>	<b>S 10</b>
<b>A</b>	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	20,0	20,0	1,0	20,0
<b>B</b>	3,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	13,0	13,0	0,6	1,0
<b>C</b>	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-
<b>Butyldiglykol</b>	-	-	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-
<b>i-Propanol</b>	8,0	2,0	2,0	2,0	-	-	10,0	-	0,5	10,0
<b>Ethanol</b>	-	-	-	-	8,0	-	-	-	-	-
<b>Triethanolamin</b>	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-
<b>NaOH 50%</b>	-	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-
<b>Wasser</b>	83,0	88,0	86,0	71,0	82,0	86,0	57,0	57,0	87,9	69,0

A: Bis(2-hydroxyethyl)taulgaffamin-N-oxid (50%ige Lösung)

B: C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>-Alkylglucosid (70%ige Lösung)

C: Dipropylenglycolmonomethylether

Tabelle 4

dynamische Viskosität nach Brookfield in mPas

	<b>S 1</b>	<b>S 2</b>	<b>S 3</b>	<b>S 4</b>	<b>S 5</b>	<b>S 6</b>	<b>S 7</b>	<b>S 8</b>	<b>S 9</b>	<b>S 10</b>
Konzentrat	5	5	5	3	9	3	11,8	86	78	25
10 %ig in Wasser	42	64	71	39	63	35	22,5	110	130	154
5 %ig in Wasser	13	12	51	4	14	9	76,8	130	12	83

Die Tabelle Senthält eine Auswahl von Formulierungen film- und gelbildender, mit Wasser verdickbarer Reinigerkonzentrate. Die Viskositäten der Mittel in ihrer verdünnten Form (Anwendungskonzentrationen von 5 bis 15 Gew.-%) sind dabei so hoch, daß sich an den zu reinigenden Flächen stabile Gelfilme ausbilden.

Ethomeen® S12	N,N-dihydroxyethyl(oleylamid) Warenzeichen der Firma Akzo
Dobanol® 45/7	C <sub>14-15</sub> Fettalkoholethoxylat mit 7 EO, Warenzeichen der Firma Shell
Dobanol® 25-3S/27	Analogsubstanz zu KSN 27, Warenzeichen der Firma Shell
Aromox® T12	Aminoxid-Tensid, Warenzeichen der Firma Akzo
Empigen® OH	C <sub>14</sub> -tertiäres Aminoxid, Warenzeichen der Firma Albright & Wilson
KSN® 27	Dodecylsulfat mit 3 EO, Warenzeichen der Firma Albright & Wilson
Dequest® 2000	Phosphonat-Sequestrierungsmittel, Warenzeichen der Firma Monsanto
Wardol® X	Polyethylenglycolester/Oleylsäure, Warenzeichen der Firma ICI
Trilon® A	Trinatriumnitrilitriacetat, Warenzeichen der Firma BASF
Nansa® 1042	Dodecylbenzolsulfonsäure, Warenzeichen der Firma Albright & Wilson
IMS® 99	industrieller vergällter Alkohol der Firma Hardings

Tabelle 5

### Zusammensetzungen in Gew.-%

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Reinigung von Rohrleitungen und Behältern in der Lebensmittelindustrie, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reinigungsmittel in Form einer wässrigen Lösung mit Wasser verdickbarer Reinigerkonzentrate auf die zu reinigenden Innenflächen aufbringt und nach einer Einwirkungszeit von 1 bis 60 Minuten mit Wasser abspült.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigungsmittel im Verfahren der „verlorenen“ cleaning-in-place- (CIP-) Reinigung einsetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigerkonzentrat vor dem Auftragen auf die Innenflächen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 500, vorzugsweise zwischen 50 und 200, verdünnt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Wasser verdickbare Gelreiniger einsetzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Wasser verdickbare rheopexe Reiniger einsetzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Wasser verdickbare Gemische aus Gel- und oder rheopexen Reinigern einsetzt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Rohre und/oder Behälter in der Brauindustrie bei Temperaturen von 0 bis 10°C gereinigt werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Rohre und/oder Behälter in der Getränkeindustrie bei Temperaturen von 10 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 70°C, gereinigt werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Rohre und/oder Behälter in der Molkereiindustrie bei Temperaturen von 50 bis 70°C gereinigt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigerkonzentrate tensidische Komponenten und/oder Verdünnungsmittel und/oder Komplexierungsmittel sowie weitere Bestandteile von Reinigungsmitteln enthalten.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als tensidische Komponente Aminoxide, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren nichtionischen und/oder anionischen Tensiden, eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether und Mono-, Di- und Triethanolamin sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigerkonzentrate als weitere Hilfs- oder Wirkstoffe

weitere Alkalien, Chelatkomplexbildner, Buildersubstanzen, weitere anionische und/oder nichtionische Tenside, Enzyme, Konservierungsmittel, Sequestrierungsmittel, Oxidationsmittel, Farbstoffe und/oder Parfüme enthalten.